

FILM FOR STRETCH OR SHRINK LABEL USE

Patent number: JP60203653

Publication date: 1985-10-15

Inventor: NIIZAWA MASAYUKI; others: 02

Applicant: TORAY KK

Classification:

- **international:** C08L23/08; B29C55/02; C08J5/18; C08L23/10;
B29K23/00

- **european:**

Application number: JP19840061663 19840329

Priority number(s):

Abstract of JP60203653

PURPOSE: To obtain the titled film free from generation of toxic gas when incinerated, also with large heat shrinkage and elastic recovery, by blending specific linear low-density polyethylene and polypropylene.

CONSTITUTION: The objective film can be obtained by blending (A) 5-95 (pref. 10-70)wt% of linear low-density polyethylene containing 4-15 (pref. 6- 10)mol%, based on the whole ethylene unit, of 2-10C alkyl branch, and having the following characteristics: (i) minimum melting peak temperature determined by DSC \geq 90 deg.C (ii) density; 0.83-0.94g/cm $<3>$ pref. 0.88-0.92g/cm $<3>$ (iii) melt index at 190 deg.C; 0.1-10 pref. 0.1-5 and (B) 95-5 (pref. 90-30)wt% of polypropylene (pref. an ethylene-propylene copolymer containing 0.5-10wt% of ethylene).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑯ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A) 昭60-203653

⑯ Int.Cl.

C 08 L 23/08
B 29 C 55/02
C 08 J 5/18
C 08 L 23/10
// B 29 K 23:00

識別記号

C E S

厅内整理番号

6609-4J
7425-4F
7446-4F
6609-4J
4F

⑯ 公開 昭和60年(1985)10月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑯ 発明の名称 ストレッチまたはシーリングラベル用フィルム

⑯ 特願 昭59-61663

⑯ 出願 昭59(1984)3月29日

⑯ 発明者 新沢 政之 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑯ 発明者 武田 正志 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑯ 発明者 佐々木 喜久治 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑯ 出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明細書

1. 発明の名称

ストレッチまたはシーリングラベル用フィルム

2. 特許請求の範囲

(1) 傭素数が2~10のアルキル分岐を全エチレンユニットに対して4~15モル%含有し、DSCによる最低融解ピークの頂点が90°C以上の線状低密度ポリエチレン5~95重量%と、ポリプロピレン95~5重量%とが混合されてなるストレッチまたはシーリングラベル用フィルム。

3. 発明の詳細な説明

【発明の技術分野】

本発明は、ラベル用フィルムに因し、詳しくは各種容器に使用されるストレッチまたはシーリングラベル用フィルムに関するものである。

【従来技術】

従来、容器等のラベル用フィルムとしてポリ塩化ビニルフィルムが印刷性、包装仕上り性、防ビン防止性等に優れていることから、大量に使用されている。しかしポリ塩化ビニルフィルムは、分

子内に塩素を含むため、使用後焼却炉等で燃焼させる際、有毒性のガスを発生するため、種々の社会問題を引き起こしている。また、内容物や容器によって、シーリング包装に必要不可欠な加熱処理ができない被包装物、例えばシンナー類やペイント類の様な可燃物を充填した容器や低軟化点のプラスチック製容器としてポリエチレン系フィルムよりもなるストレッチラベルが最近開発されているが弹性回復性が低いため被包装物の形状や寸法に制約されるという欠点があつた。

【発明の目的】

本発明の目的は、上記欠点のないもの、すなわち、焼却時に有毒性のガスをほとんど出さず、しかも大きな熱収縮性、弹性回復性を有したラベル用フィルムを提供せんとするものである。

【発明の構成】

本発明は、上記目的を達成するための次の構成、すなわち、炭素数が2~10のアルキル分岐を全エチレンユニットに対して4~15モル%含有し、DSCによる低融解ピークの頂点が90°C以上の

線状低密度ポリエチレン5～95重量%と、ポリプロピレン95～5重量%とが混合されてなるストレッチまたはシーリングラベル用フィルムを特徴とするものである。

本発明における線状低密度ポリエチレンとは、炭素数が2～10のアルキル分岐がエチレンユニットの4～15モル%のものである。線状低密度ポリエチレンはエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体で主鎖が直鎖状のものであり、従来の高圧法により製造された分岐状低密度ポリエチレン樹脂とは異なる。エチレンの共重合成分としての他の α -オレフィンとしては炭素数4～12の α -オレフィン、具体的には、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルベンテン-1、1-オクテン、1-デセン等少なくとも1種以上が用いられ、用いる α -オレフィンによって分岐の長さが決められる。1-ブテンを用いればエチル分岐が、1-ヘキセンを用いればブチル分岐ができる。

本発明においては、このような線状低密度ポリエチレンの中でも、特に、炭素数が2～4のアル

キル分岐が4～15モル%（好ましくは6～10モル%）のもの、更に好ましくは炭素数が2～4のアルキル分岐が4～15モル%（好ましくは6～10モル%）で、かつ炭素数が5～10のアルキル分岐が0.1～4モル%のものである。炭素数が2～10のアルキル分岐数が4モル%未満になると熱収縮率及び弾性回復性が低下する。

また、線状低密度ポリエチレンは、従来の高密度ポリエチレンを共重合成分により生成した短い枝分れ構造とし、密度もこの分岐を利用して低下させ、0.83～0.94g/cm³、好ましくは0.88～0.92g/cm³としたものが使用される。密度が0.94を越えると熱収縮及び弾性回復性が低下する。また本発明に用いる線状低密度ポリエチレンの中でも特に190℃のメルトインデックスが0.1～1.0、好ましくは0.1～5のものがよい。

線状低密度ポリエチレンのアルキル分岐の長さ及び数は¹³C-NMRスペクトルにより測定できる。29.88ppmの強い吸収ピークはポリエチ

レン主鎖-CH₂-CH₂-に帰属するものであり、10～40ppmにあらわれる弱い吸収ピークがアルキル分岐に帰属するものであるから、これらの吸収ピークの位置及び強度を解析することによりアルキル分岐の構造を明らかにすることができる。

本発明に用いられる線状低密度ポリエチレンはDSCによる最低融解ピークの頂点が90℃以上の中である。この様な線状低密度ポリエチレンはチタン系触媒を用いて重合することにより得られる。バナジウム系触媒を用いても線状低密度ポリエチレンは得られるが、この場合、DSCの最低融点ピークが90℃未満となり、フィルムの弾性回復性も低下する。

本発明に用いるポリプロピレンとはポリプロピレンホモポリマーあるいはエチレン、ブテン-1で代表される α -オレフィンの単独重合体とのブレンド物、あるいは共重合体であるが、エチレン-ブロピレン共重合体が好ましく用いられる。この場合エチレン含有量が0.5～10重量%、好

ましくは1～8重量%である。

本発明は上記特定の線状低密度ポリエチレン5～95重量%、好ましくは10～70重量%と、ポリプロピレン95～5重量%、好ましくは90～30重量%とがブレンドされている必要がある。線状低密度ポリエチレンが5重量%未満では熱収縮性、弾性回復性がともに不十分であり、95重量%を越えるとフィルムのすべり性が悪くなり、ブロッキングしやすくなる。線状低密度ポリエチレンのブレンド率を多くするに従い熱収縮性、弾性回復性は大きくなる。

上記の線状低密度ポリエチレンとポリプロピレンとの混合物には、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐ブロッキング剤、滑剤、滑剤防止剤を必要に応じて添加してもよい。また無機充填材（例えばケイソウ土、炭酸カルシウム、カオリין、ケン酸カルシウムなど）を本発明の特性を損ねない範囲、好ましくは10～30重量%加え延伸することによりフィルム内部に多くのポイドを発生させ柔軟性の優れたフィルムとしても良い。この

場合、フィルムがクッション材となり、破壊効果は著しく向上する。

本発明に用いられるフィルムの厚みは特に限定されるものではないが、5~150μの範囲が好ましい。5μ未満では、フィルムの硬さ、強度不足により印刷性や包装機械的性が悪化することとストレッチ応力及び熱収縮応力不足により、フィルムと容器の密着性が悪くなる。また厚みが150μを越えるとフィルムの透明性が低下しディスプレイ効果が悪くなったり、さらにストレッチ応力や熱収縮応力が過剰になり、プラスチックや紙製の容器では変形があるため、上記した5~150μが適当で、更に好ましくは15~120μが望ましい。

次に本発明のフィルムの製造方法の一例について説明する。

ポリプロピレンおよび特定の線状低密度ポリエチレンのブレンド物をシート状に溶融押出したあと、冷却固化し、さらに加熱して縦方向、横方向に延伸する。延伸は一方向のみでもかまわない。

瓶でも十分に密着した包装が可能である。

(ハ) ガラス瓶の包装容器ではフィルムの強い機械強度により破壊効果が著しい。

(ニ) 良好的な弾性回復性を有しているのでストレッチ包装では全て、ストレッチ-シュリンク包装方法では大部分、シュリンク包装では一部分、該弾性回復力(ゴム弾性)によってフィルムと容器とが密着しているので、長期間経てもラベルにゆるみが発生しない。

(ホ) ストレッチ包装では加熱処理の必要性がなく、また、ストレッチ-シュリンク包装方法では部分的な加熱処理で済むため、例えば、内容物が熱により損傷されやすい乳酸飲料、ビタミン類、医薬品、化学薬品、精密機械類を充填した容器や可燃性や爆発性を有する薬品類を充填した容器や軟化点の低いプラスチック容器の包装においても使用できる。

(ヘ) 延伸時の張力が低いため低温、高倍率延伸が可能であり、また延伸性にも優れている。

[特性の測定方法、評価基準]

延伸倍率は縦、横それぞれ1~10倍、延伸温度は80~150°Cで行なわれる。熱処理による十分な熱収縮を得るためににはフィルムの分子配向を強くする必要があり、高倍率、低温延伸としなければならない。本発明のフィルムでは特定の線状低密度ポリエチレンをブレンドしているため、延伸時の張力が著しく低下し、高倍率、低温延伸であっても均一に延伸でき、延伸性の悪化はみられない。

また本フィルムは必要に応じて熱処理を行なっても良いし、印刷性改善のため各種の表面処理(例えばコロナ放電処理など)を行なっても良い。

[発明の効果]

本発明のラベル用フィルムは次の効果が得られる。

(イ) 包装方式(シュリンク包装、ストレッチ包装、ストレッチ包装機さらに加熱してシュリンクさせる包装)を目的に応じて自由に選択できる。

(ロ) ジュース瓶の様に肩部と首部の径に大きな寸法差のある瓶や各種の形状の複雑な容器

なお、本発明における特性の測定方法および評価基準は次の通りである。

(1) 热収縮率

JIS-K-6782の方法によって、ギャップ100°C×15分の収縮率を測定した。

(2) 弹性回復性

100mm長さ10mm幅のサンプルを、20mm/minのスピードで150mmの長さ(50%伸長)までストレッチした後、直ちにストレッチを開放してそのストレッチ開放30秒後のサンプル長さを測定し、50%伸長時の弾性回復率Kを下式により求める。

$$K = [(150 - l) / 50] \times 100$$

ただし、

K: 弹性回復率(%)

l: ストレッチ開放30秒後のサンプル長さ(mm)

(3) 延伸張力

厚さ300μ、一片60mmの正方形の未延伸シートをパンタグラフ型延伸機を用いて100°Cで

一軸延伸し、6倍延伸時の延伸張力を測定する。
予熱時間60秒延伸速度3000%/分とした。

(4) DSCによる最低融解ピークの頂点

Perkin - Elmer社製示差走査熱量計 Model DSC-2型を用い、5gの試料を20°C/分の昇温速度で280°Cまで昇温し5分保持した後、間速で冷却し、再度昇温した時の、いわゆるセカンドランの融解曲線を取る。次に、この曲線の変曲点、肩状(ショルダー状に表われる)点を融解ピークの頂点とし、その頂点のうち、最も温度の低い点をDSCによる最低融解ピークの頂点とする。

なお、試料がブレンド物の場合は、線状低密度ポリエチレンに対応する融解ピークの中でも低温側のピークを選び、線状低密度ポリエチレンに対応するDSC融解ピークの判定は次のようにして行なう。

周知の溶解カラム分別法により試料を分別し、各々の分別成分の赤外吸収スペクトル、NMRスペクトル、DSC融解ピーク温度から各成分のボ

リマーを同定する。本発明の構造を有する線状低密度ポリエチレンに相当する分別成分のDSC融解ピーク温度との比較により、原試料のDSC融解ピークの中で線状低密度ポリエチレンに対応するピークを判定する。

[実施例]

以下、実施例に基づいて本発明の一実施態様を説明する。

実施例1

エチレン含有量4%のエチレン-プロピレンランダム共重合体(230°Cのメルトインデンクス(以下、M1という)2g/10分)60重量%と、エチル分岐を7モル%、ヘキシル分岐を1モル%有し、密度0.90g/cm³、190°CのM1 1.5g/10分、DSCによる最低融解ピークの頂点が105°C線状低密度ポリエチレン40重量%からなるブレンド物を270°Cでシート状に溶解押出した後、40°Cの冷却ロールで該シートを冷却固化した。更に100°Cで横方向に8倍延伸し、80°Cで熱処理し、50μの一軸延伸フィ

ルムを得た。次いで該フィルムにコロナ放電処理を行ない、フィルムを表面のスレ張力を38ダイン/cmとし、通常のグラビア印刷を行なった後所定の寸法に切断し、印刷面が内側に位置するようにヒートシートして、長さ100mm、周長220mmの筒状フィルムに加工した。(フィルムの幅方向が筒状フィルムの円周となるようにする。)この筒状フィルムの内部に高さ150mm、底部の最大径65mm、最小径50mmのガラスピンを挿入し、後100°Cのトンネルオーブンを通してフィルムを熱収縮させた。

実施例2

実施例1で得られた筒状フィルムを周長360mmの円筒になるまでストレッチし、この円筒フィルム内部に高さ150mm底部の最大径110mm、底部の最小径50mmのガラスピンを入れ100°Cのトンネルオーブンを通して。

実施例3

実施例1と同様にして得た未延伸シートを125°Cで横方向に4倍延伸した後、130°Cで横方

向に7倍延伸し、120°Cで熱処理し二軸延伸フィルムを得た。以降実施例1と同様にして長さ100mm周長100mmの円筒フィルムに加工した。この円筒フィルムを周長160mmになるまでストレッチし、その内部に高さ150mm、底部の直径45mm、口部の直径35mmのポリエチレン製容器を挿入しストレッチ包装を行なった。

比較例1

実施例1において、原料をエチレン含有量4%のエチレン-プロピレンランダム共重合体(230°C M1 2g/10分)のみとしただけで他は同様に行なった。

比較例2

比較例1の原料を使用し、延伸温度を110°Cとしただけで他は実施例1と同様に行なった。

比較例3

比較例1の原料を使用しただけで他は実施例3と同様に行なった。

比較例4、5

実施例1及び3において、原料をエチレン含有

量4%のエチレンプロピレンランダム共重合体
(230℃のM12.0g/10分) 60重量%
と、エチル分岐を3モル%、密度0.930g/cm³(10℃のM11.5g/10分、DSCの最低融解ピークの頂点が110℃)の粒状低密度ポリエチレンのブレンド物としただけで他は同様に行なった。

比較例6、7

実施例1及び3において、原料をエチレン含有量4%のエチレンプロピレンランダム共重合体(120℃のM12.0g/10分) 80重量%と、エチル分岐7モル%、密度0.904g/cm³、190℃のM13.0g/10分、DSCの最低融解ピークの頂点が85℃の粒状低密度ポリエチレンとのブレンド物としただけで他は同様に行なった。

上記の結果を第1表に示した。なお、同表の密着性の欄の記号は、下記の判定基準による。

○：容器にタイトに密着

△：容器の最小径部の密着性が悪い

第1表

	粒状低密度ポリエチレン				熱収縮率(%)		弾性回復率(%)		容器への密着性	40℃×30日 経日後の密着性	延伸張力 (kg/mm ²)
	最低融解ピーク(℃)	分岐炭素数 /モル%	密度 (g/cm ³)	ブレンド比(%)	長さ方向	幅方向	長さ方向	幅方向			
実施例1	105	2/7 6/1	0.90	40	1.0	35	—	60	○	○	0.20
〃2	同上				1.0	35	—	60	○	○	0.20
〃3	同上				3.0	3.0	75	65	○	○	0.20
比較例1	未添加				(延伸時破れ多発)						0.50
〃2	同上				0.3	13	—	12	×	×	0.50
〃3	同上				1.0	0.5	18	15	×	×	0.50
〃4	110	2/3	0.93	40	0.5	20	—	15	△	×	0.40
〃5	同上				1.5	1.0	20	17	×	×	0.40
〃6	85	2/7	0.90	20	1.2	30	—	18	○	△	0.32
〃7	同上				3.5	2.0	22	20	×	×	0.32

特許出願用紙

昭和年月日
60.7.27

特許庁長官 志賀 学 暫

1. 事件の表示

昭和59年特許願第61663号

2. 発明の名称

ストレッチまたはシュリンクラベル用フィルム

3. 补正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

名称 (315) 東レ株式会社

代表取締役社長 伊藤昌吉



4. 补正命令の日付

自発

5. 补正により増加する発明の数

なし

6. 补正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 补正の内容

(10) 同 第13頁9行目

「65mm」を「60mm」と補正する。

(11) 同 第13頁16行目

「50mm」を「55mm」と補正する。

(12) 同 第14頁6行目

「35mm」を「40mm」と補正する。

(13) 同 第14頁14行目

「延伸温度を110°C」を「横延伸温度を110°C、横延伸倍率を6倍」と補正する。

(14) 同 第15頁6行及び同頁15行目

「他は同様」を「他は実施例1および3と同様」と補正する。

(1) 明細出 第2頁20行目

「による低」を「による最低」と補正する。

(2) 同 第5頁13行目

「ピークが」を「ピークの頂点が」と補正する。

(3) 同 第6頁17行目

「ケン酸」を「ケイ酸」と補正する。

(4) 同 第7頁6行目

「的性が」を「適性が」と補正する。

(5) 同 第11頁14行目

「中でも」を「中で最も」と補正する。

(6) 同 第11頁15行目

「ヒークを言い」を「ピークの頂点を言い」と補正する。

(7) 同 第11頁19行目

「赤外吸収」を「赤外線吸収」と補正する。

(8) 同 第12頁3行目

「ピーク温度との比較」を「ピーク温度と他成分のDSC融解ピーク温度との比較」と補正する。

(9) 同 第12頁16行目

「105°C」を「105℃の」と補正する。